

10/530515

PCT/JP03/14129

Rec'd PCT/PTO 07 APR 2005

#2

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

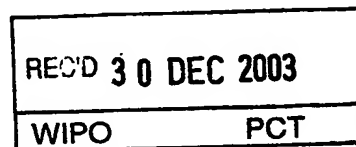
06.11.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2002年11月 7日
Date of Application:

出願番号 特願2002-323967
Application Number:
[ST. 10/C]: [JP 2002-323967]



出願人 鐘淵化学工業株式会社
Applicant(s):

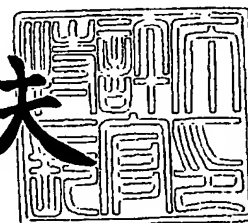
BEST AVAILABLE COPY

**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2003年12月11日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



出証番号 出証特2003-3102508

【書類名】 特許願
【整理番号】 TKS-4928
【提出日】 平成14年11月 7日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 C08L 33/06
C08K 5/14
C08L101/00

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府豊中市寺内 2-2-6-133

【氏名】 砂川 武宣

【発明者】

【住所又は居所】 兵庫県神戸市垂水区塩屋町 6-31-17 三青荘

【氏名】 刀襦 宏司

【発明者】

【住所又は居所】 兵庫県高砂市高砂町沖浜町 3-4-23

【氏名】 坂本 英之

【発明者】

【住所又は居所】 兵庫県明石市魚住町住吉 2-20-11-401

【氏名】 中島 宏樹

【発明者】

【住所又は居所】 兵庫県高砂市高砂町沖浜町 4-1-13

【氏名】 中西 靖

【発明者】

【住所又は居所】 兵庫県姫路市網干区浜田 1004-33

【氏名】 角倉 護

【特許出願人】

【識別番号】 000000941

【氏名又は名称】 鐘淵化学工業株式会社

【代表者】 武田 正利

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 005027

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 熱可塑性ポリエステル樹脂組成物およびそれからなる成形体

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 熱可塑性ポリエステル樹脂 (A) 100 重量部に対して、エポキシ基含有 (メタ) アクリル酸アルキルエステル (a) 3～95 重量部、他の (メタ) アクリル酸アルキルエステル (b) 5～97 重量部、およびこれらと共重合可能な他のビニル単量体 (c) 0～92 重量部 [(a) (b) (c) を合わせて 100 重量部] を重合することにより得られる重量平均分子量 1000～40 万の熱可塑性ポリエステル樹脂用増粘剤 (B) 0.1～50 重量部、およびコアシェル型グラフト重合体 (C) 1～50 重量部を配合してなる、熱可塑性ポリエステル樹脂組成物。

【請求項 2】 熱可塑性ポリエステル樹脂用増粘剤 (B) が、エポキシ基含有アクリル酸アルキルエステル (a) 15～95 重量部、他の (メタ) アクリル酸アルキルエステル (b) 5～85 重量部、これらと共重合可能な他のビニル単量体 (c) 0～80 重量部 [(a) (b) (c) を合わせて 100 重量部] を重合することにより得られる重量平均分子量 1000～40 万の熱可塑性ポリエステル樹脂用増粘剤 (B) である請求項 1 記載の熱可塑性ポリエステル樹脂組成物。

【請求項 3】 コアシェル型グラフト重合体 (C) が、ブタジエンおよび／またはアクリル酸アルキルエステル単量体 (d-1) 50～100 重量%、芳香族ビニル単量体 (d-2) 0～50 重量%、これらと共重合可能なビニル単量体 (d-3) 0～20 重量%、および多官能性単量体 (d-4) 0～5 重量% からなる単量体混合物 (d) を重合して得られるガラス転移温度が 0℃ 以下であるゴム状重合体 (d') 50～95 重量部をコア層として含み、メタクリル酸アルキルエステル単量体 (e-1) 10～100 重量%、アクリル酸アルキルエステル単量体 (e-2) 0～60 重量%、芳香族ビニル単量体 (e-3) 0～90 重量%、シアン化ビニル単量体 (e-4) 0～25 重量%、およびこれらと共重合可能なビニル単量体 (e-5) 0～20 重量% からなる単量体混合物 (e) を重合して得られる重合体 (e') 5～50 重量部をシェル層として含むコアーシ

エル型グラフト重合体である、請求項1または2記載の熱可塑性ポリエステル樹脂組成物。

【請求項4】 請求項1～3のいずれかに記載の熱可塑性ポリエステル樹脂組成物からなる成形体。

【請求項5】 請求項1～4のいずれかに記載の熱可塑性ポリエステル樹脂組成物を押出成形して得られる成形体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、熱可塑性ポリエステル樹脂の押出成形、カレンダー成形、ブロー成形、インジェクション成形、特に異型やボード、パイプなどの押出成形において、安定した加工性を得、かつ表面性および耐衝撃強度が良好な成形体を得るための熱可塑性ポリエステル樹脂組成物に関するものである。

【0002】

詳しくは、熱可塑性ポリエステル樹脂に対して、エポキシ基を有する（メタ）アクリル酸アルキルエステル、それ以外の（メタ）アクリル酸アルキルエステルおよびこれらと共重合可能な他のビニル単量体を重合することにより得られる重量平均分子量1000～40万の熱可塑性ポリエステル樹脂用増粘剤、およびコアシェル型グラフト共重合体を配合した熱可塑性ポリエステル樹脂組成物、およびその成形体に関するものである。

【0003】

【従来の技術】

熱可塑性ポリエステル樹脂は透明性、機械的特性、ガスバリアー性、耐熱性などの物理的性質、耐溶剤性、耐酸性、耐アルカリ性などの化学的性質、経済性および再利用性の優れたポリマーであり、種々の分野で広く利用されている。特に最近、表面性を活かし、シート、フィルム、異形押出等の押出成形用途への検討がなされている。

【0004】

一方、熱可塑性ポリエステル樹脂のうち、ポリエチレンテレフタレートやポリ

ブチレンテレフタレート等の結晶性熱可塑性ポリエステル樹脂は、一般に熔融粘度の温度依存性が大きく、融点以上の温度領域で実施される射出成形、押出成形等の熔融加工では熔融粘度が低く、不利である。

【0005】

また、熱可塑性ポリエステル樹脂は耐衝撃性、とりわけノッチ付きの耐衝撃強度が低いために、その用途が制限されている。

【0006】

熱可塑性ポリエステル樹脂の成形加工性の向上あるいは耐衝撃性の改善を目的として、従来から、これらの樹脂と相溶性を有する共重合体を熔融粘度調整剤あるいは耐衝撃性改良剤等として配合する検討がなされてきた。

【0007】

例えば、熔融粘度調整としては、熱可塑性樹脂に対して、重量平均分子量が50万以上であり、特定の（メタ）アクリル酸エステルからなる共重合体を配合する方法（特許文献1参照）、熱可塑性ポリエステル樹脂に対して、重量平均分子量が100万～400万であり、スチレン、グリシジルメタクリレート、（メタ）アクリル酸エステルからなる共重合体を配合する方法（特許文献2参照）、ポリエチレンテレフタレートに対して、5%以上のグリシジルメタクリレートを含むビニル系共重合体を配合する方法（特許文献3参照）があげられる。しかしながら、ボードや異型、パイプなど押出成形において安定した成形性を確保するのに十分な、熱可塑性ポリエステル樹脂組成物の熔融粘度の飛躍的な増大は認められなかった。また、重量平均分子量900以上のポリグリシジルメタクリレートを添加する方法（特許文献4参照）もあげられる。熔融粘度の飛躍的な増大は認められるものの、得られた成形体の収縮や光沢不足などの悪影響が認められた。なお、上記の方法では、耐衝撃性の改善効果は認められなかった。

【0008】

そのため、押出成形において、引き取り不良、肉厚の不均一性等の寸法精度不良等に対する成形加工性改善、および成形品の収縮、光沢不足、表面荒れ等に対する表面性改善が強く望まれていた。

【0009】

また、耐衝撃性改善としては、熱可塑性ポリエステル樹脂に対して、芳香族ビニル単量体、シアン化ビニル単量体、少量（0.1～1.5重量部）のエポキシ基含有ビニル単量体からなるビニル系共重合体、繊維状強化剤、および無機充填剤を配合する方法（特許文献5参照）、ポリエステル樹脂に、架橋アクリルゴムまたはオルガノシロキサンゴムをゴム質として有するグラフト重合体、0.1～0.4%のエポキシ基含有単量体を含むAS樹脂、およびガラス繊維などの充填剤を配合する方法（特許文献6参照）等があげられる。耐衝撃性の改善効果は認められるものの、溶融粘度の飛躍的な増大は認められなかった。

【0010】**【特許文献1】**

特開平1-268761号公報

【0011】**【特許文献2】**

特開平6-41376号公報

【0012】**【特許文献3】**

特開昭62-187756号公報

【0013】**【特許文献4】**

特開昭62-149746号公報

【0014】**【特許文献5】**

特開平6-287421号公報

【0015】**【特許文献6】**

特開平5-287181号公報

【0016】**【発明が解決しようとする課題】**

従って、本発明は熱可塑性ポリエステルの溶融粘度を飛躍的に増大させ、

押出成形、ブロー成形、カレンダー成形、特に難度の高い異型やボード、パイプなどの安定した押出成形を可能にし、かつ表面性が良好で耐衝撃性に優れた成形体を得るための熱可塑性ポリエステル樹脂組成物を提供することを課題とする。

【0017】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、前記実状に基づき鋭意検討を行なった結果、特定の種類および量の単量体混合物を特定範囲の重量平均分子量になるように重合させ得られる共重合体、および特定の種類および量の単量体混合物を重合して得られるコアシェル型グラフト重合体を熱可塑性ポリエステル樹脂に配合することにより、従来の技術には見られない飛躍的な増粘効果および耐衝撃強度が得られ、前記課題が解決されることを見出し、本発明を完成させるに至った。

【0018】

すなわち、本発明は、

熱可塑性ポリエステル樹脂 (A) 100重量部に対して、エポキシ基含有 (メタ) アクリル酸アルキルエステル (a) 3～95重量部、他の (メタ) アクリル酸アルキルエステル (b) 5～97重量部と、これらと共重合可能な他のビニル単量体 (c) 0～92重量部 [(a) (b) (c) を合わせて100重量部] を重合することにより得られる重量平均分子量1000～40万の熱可塑性ポリエステル樹脂用増粘剤 (B) 0.1～50重量部、およびコアシェル型グラフト重合体 (C) 1～50重量部を配合してなる、熱可塑性ポリエステル樹脂組成物 (請求項1)、

熱可塑性ポリエステル樹脂用増粘剤 (B) が、エポキシ基含有アクリル酸アルキルエステル (a) 15～95重量部、他の (メタ) アクリル酸アルキルエステル (b) 5～85重量部、これらと共重合可能な他のビニル単量体 (c) 0～80重量部 [(a) (b) (c) を合わせて100重量部] を重合することにより得られる重量平均分子量1000～40万の熱可塑性ポリエステル樹脂用増粘剤 (B) である、請求項1記載の熱可塑性ポリエステル樹脂組成物 (請求項2)、
コアシェル型グラフト重合体 (C) が、ブタジエンおよび／またはアクリル酸アルキルエステル単量体 (d-1) 50～100重量%、芳香族ビニル単量体 (

d-2) 0~50重量%、これらと共重合可能なビニル単量体(d-3) 0~20重量%、および多官能性単量体(d-4) 0~5重量%からなる単量体混合物(d)を重合して得られるガラス転移温度が0℃以下であるゴム状重合体(d') 50~95重量部をコア層として含み、メタクリル酸アルキルエステル単量体(e-1) 10~100重量%、アクリル酸アルキルエステル単量体(e-2) 0~60重量%、芳香族ビニル単量体(e-3) 0~90重量%、シアン化ビニル単量体(e-4) 0~25重量%、およびこれらと共重合可能なビニル単量体(e-5) 0~20重量%からなる単量体混合物(e)を重合して得られる重合体(e') 5~50重量部をシェル層として含むコア-シェル型グラフト重合体である、請求項1または2記載の熱可塑性ポリエステル樹脂組成物(請求項3)

、
請求項1~3のいずれかに記載の熱可塑性ポリエステル樹脂組成物からなる成形体(請求項4)、および
請求項1~4のいずれかに記載の熱可塑性ポリエステル樹脂組成物を押出成形して得られる成形体(請求項5)
に関する。

【0019】

【発明の実施の形態】

本発明で用いられる熱可塑性ポリエステル樹脂(A)は、芳香族ジカルボン酸成分とジオール成分を重縮合させて得られる樹脂である。ジカルボン酸としてはテレフタル酸またはそのアルキルエステルを主成分とするジカルボン酸が用いられ、ジオールとしてはアルキレングリコールを主成分とするジオールが用いられる。

【0020】

熱可塑性ポリエステル樹脂(A)としては特に限定はなく、従来から使用されているポリエステル樹脂やリサイクルして得られたポリエステル樹脂であれば使用することができる。例えば、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリシクロヘキサンテレフタレート、ポリエチレンナフテネートなどの芳香族ポリエステル、また、PETGなどの芳香族コポリエステルなどがあ

げられる。

【0021】

本発明で用いられる熱可塑性ポリエステル樹脂用増粘剤 (B) は、3～95重量部、好ましくは15～95重量部、より好ましくは20～95重量部、さらに好ましくは30～95重量部のエポキシ基含有アルキル (メタ) アクリレート (a)、5～97重量部、好ましくは5～85重量部、より好ましくは5～80重量部、さらに好ましくは5～70重量部の他のアルキルアクリレート (b) および0～92重量部、好ましくは0～80重量部、より好ましくは0～75重量部、さらに好ましくは0～65重量部のこれらと共重合可能な他のビニルモノマー (c) [(a) (b) (c) を合わせて100重量部] を含む単量体混合物を重合して得られる。

【0022】

エポキシ基含有アルキル (メタ) アクリレートの具体例としては、例えばグリシジルアクリレートなどのエポキシ基含有アクリレート、グリシジルメタクリレートなどのエポキシ基含有メタクリレートなどが例示される。これらは単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。これらは3～95重量部含まれることが、熱可塑性ポリエステルの溶融粘度を異型、ボード、パイプなどの安定した押出成形が可能なレベルまで向上させるための必須条件であり、この範囲未満の場合には、溶融粘度を十分に増大できず、安定した加工性を実現できないため好ましくない。また、この範囲を超える場合には、溶融粘度が高すぎ、得られる成形体が収縮したり光沢が失われるため好ましくない。

【0023】

他のアルキル (メタ) アクリレートの具体例としては、例えば2-エチルヘキシルアクリレート、ブチルアクリレート、エチルアクリレート、メチルアクリレートなどのアルキル基の炭素数1～8のアルキルアクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、ブチルメタクリレート、エチルメタクリレート、メチルメタクリレートなどのアルキル基の炭素数1～8のアルキルメタクリレートが挙げられる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。これらは5～97重量部含まれることが、熱可塑性ポリエステルの溶融粘度

を異型、ボード、パイプなどの安定した押出成形が可能なレベルまで向上させるための必須条件であり、この範囲未満又はこの範囲を超える場合には、熔融粘度を十分に増大できず、安定した加工性を実現できないため好ましくない。

【0024】

エポキシ基含有アルキル（メタ）アクリレートと他のアルキル（メタ）アクリレートに共重合可能な他のビニルモノマーの具体例としては、例えばスチレンや α -メチルスチレン、クロロスチレンなどの芳香族ビニル、アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどのシアン化ビニルなどが例示される。これらは単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。これらは0～92重量部含まれることが、熱可塑性ポリエステル樹脂の熔融粘度を異型、ボード、パイプなどの押出成形が可能なレベルまで向上させるための必須条件であり、この範囲をこえる場合には、熔融粘度を十分に増大できず、安定した加工性を実現できないため好ましくない。

【0025】

本発明で用いられる熱可塑性ポリエステル樹脂用増粘剤（B）の重量平均分子量は1000～40万であり、好ましくは1000～20万であり、より好ましくは1000～10万である。重量平均分子量が1000未満では、重合後のラテックスからパウダーを得るのが困難になるため好ましくなく、重量平均分子量が40万を超えると、熱可塑性ポリエステル樹脂への分散性が悪化するために十分な増粘効果が得られなくなるため好ましくない。

【0026】

本発明で用いられる熱可塑性ポリエステル樹脂用増粘剤（B）の製造方法は特に限定されるものではなく、例えば懸濁重合、乳化重合等の方法で製造することができるが、乳化重合が好ましい。

【0027】

乳化重合法で製造する場合、単量体混合物を適当な媒体、乳化剤、連鎖移動剤および重合開始剤等の存在下で乳化重合させるとよい。

【0028】

前記乳化重合で使用される媒体は、通常、水である。

【0029】

前記乳化剤としては、公知のものが使用される。例えば脂肪酸塩、アルキル硫酸エステル塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルリン酸エステル塩、スルホコハク酸ジエステル塩などのアニオン系界面活性剤や、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル等の非イオン系界面活性剤などがあげられる。

【0030】

前記重合開始剤としては特に限定はないが、水溶性や油溶性の重合開始剤などが使用される。例えば、通常の過硫酸塩などの無機重合開始剤、または有機過酸化物、アゾ化合物などを単独で用いてもよいが、これら開始剤化合物と亜硫酸塩、チオ硫酸塩、第一金属塩、ナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレートなどを組み合わせて、レドックス系で用いてもよい。好ましい過硫酸塩としては、例えば過硫酸ナトリウム、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウムなどがあげられ、また、好ましい有機過酸化物としては、例えば *t*-ブチルヒドロパーオキシド、クメンヒドロパーオキシド、過酸化ベンゾイル、過酸化ラウロイルなどがあげられる。

【0031】

前記連鎖移動剤としては特に限定はないが、例えば *t*-ドデシルメルカプタン、*n*-ドデシルメルカプタン、*t*-デシルメルカプタン、*n*-デシルメルカプタン、*n*-オクチルメルカプタンなどのアルキルメルカプタン、2-エチルヘキシルチオグリコレートなどのアルキルエステルメルカプタンなどが使用され得る。

【0032】

前記重合反応時の温度や時間なども特に限定はなく、使用目的に応じて所望の重量平均分子量になるように適宜調整すればよい。

【0033】

本発明で用いられる熱可塑性ポリエステル樹脂用増粘剤(B)は1段重合体であってもよく、または2段および3段重合体などの多段重合体であってもよい。2段重合で重合を行なう場合は、2段目以降の単量体の添加にあたって、1段目の重合が完結していることを確認して添加することにより、1段目のモノマーと

混合することなく、2段目の重合を行なうことができる。

【0034】

このようにして得られる重合体ラテックス中の粒子は、通常、平均粒子径が100～3000Å程度であり、通常の電解質の添加による塩析、凝析や熱風中に噴霧、乾燥させることにより、ラテックスから取り出される。また、必要に応じて、通常の方法により洗浄、脱水、乾燥などが行なわれる。

【0035】

本発明の熱可塑性ポリエステル樹脂組成物中の熱可塑性ポリエステル樹脂（A）と熱可塑性ポリエステル樹脂用増粘剤（B）との配合割合は幅広く採用できるが、熱可塑性ポリエステル樹脂（A）100重量部に対して、好ましくは熱可塑性ポリエステル樹脂用増粘剤（B）0.1～50重量部であり、より好ましくは2～30重量部であり、さらに好ましくは2～10重量部である。熱可塑性ポリエステル樹脂用増粘剤（B）の配合量が0.1重量部未満では熔融粘度を十分に増大できず、安定した加工性を実現できないため好ましくない。また、50重量部を超える範囲では、熔融粘度が高すぎ、得られる成形体は収縮したり、その光沢が失われるため好ましくない。

【0036】

予め、熱可塑性ポリエステル樹脂（A）100重量部に対して、熱可塑性ポリエステル樹脂用増粘剤（B）を50重量部を超えた範囲で混合した高濃度のマスタバッチを製造しておき、実際の成形加工時に、0.1～50重量部の範囲で所望の添加量になるように前記マスタバッチを熱可塑性ポリエステル樹脂と混合、希釈して使用してもよい。

【0037】

本発明で用いられるコア-シェル型グラフト重合体（C）は、特定の単量体混合物を重合することにより得られる重合体からなり、前記熱可塑性ポリエステル樹脂用増粘剤と併用することにより、熱可塑性ポリエステルの物理的、化学的特性を低下させることなく、押出成形、ブロー成形、またはカレンダー成形などの熔融加工時の熔融粘度、および耐衝撃強度を向上させることができる。

【0038】

本発明で用いられるコア-シェル型グラフト重合体 (C) は、ガラス転移温度が 0℃以下のゴム状重合体 (d') をコア層として含み、共重合体 (e') をシェル層として含むコア-シェル型グラフト重合体である。前記グラフト重合体のコア層を形成するゴム状重合体 (d') は、1層のみの層構造を有するものであってもよく、あるいは2層以上の多層構造を有するものであってもよい。同様に、シェル層を形成する重合体 (e') も1層のみの層構造を有するものであってもよく、あるいは2層以上の多層構造を有するものであってもよい。通常、コア-シェル型グラフト重合体 (C) は、前記ゴム状重合体 (d') と単量体混合物 (e) をグラフト共重合させて得られるものであり、多くの場合、前記ゴム状重合体 (d') を固形分として含むゴムラテックス (d'') 存在下で単量体混合物 (e) をグラフト重合させて得られるものである。

【0039】

コア層であるゴム状重合体 (d') は、ブタジエンおよび／またはアクリル酸アルキルエステル単量体 (d-1) 50～100重量%、芳香族ビニル単量体 (d-2) 0～50重量%、これらと共重合可能なビニル単量体 (d-3) 0～20重量%、および多官能性単量体 (d-4) 0～5重量%からなる単量体混合物 (d) を重合して得られる重合体である。該単量体混合物 (d) を例えば乳化重合させることによって、ゴム状重合体 (d') を含むゴムラテックス (d'') を得ることができる。乳化重合法により前記ゴム状重合体 (d') を得た場合には、該ゴム状重合体 (d') は水性媒体中に分散されたゴムラテックス (d'') の状態のままで、単量体混合物 (e) とのグラフト共重合に用いることができる。

【0040】

ブタジエンおよび／またはアクリル酸アルキルエステル単量体 (d-1) 中のブタジエンとしては、通常 1, 3-ブタジエンが用いられる。アクリル酸アルキルエステルは、本発明の熱可塑性ポリエステル樹脂組成物から最終的に得られる成形体の耐衝撃強度の改良効果を損なうことなく耐候性を向上させるための成分である。アクリル酸アルキルエステルの具体例としては、例えばメチルアクリレート、エチルアクリレート、ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレートなどの炭素数 1～8 のアルキル基を有するアクリル酸アルキルエステルを挙

げることができるが、これらに限定されるものではない。これらは単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0041】

ブタジエンおよび／またはアクリル酸アルキルエステル単量体 (d-1) の使用量は50～100重量%であり、好ましくは60～95重量%であり、より好ましくは65～95重量%である。50重量%未満では、最終的に得られる成形体の耐衝撃性が十分に改善されないため好ましくない。

【0042】

ブタジエンおよび／またはアクリル酸アルキルエステル単量体 (d-1) に含まれるブタジエンとアクリル酸アルキルエステルの割合は、特に限定されない。ただし、最終的に得られる成形体に高度な耐候性を付与する場合には、ブタジエンとアクリル酸アルキルエステルの合計量を100重量%として、ブタジエン0～25重量%、アクリル酸アルキルエステル75～100重量%とすることが好ましく、ブタジエン0～12重量%、アクリル酸アルキルエステル88～100重量%とすることがより好ましく、ブタジエン0重量%、アクリル酸アルキルエステル100重量%とすることがさらに好ましい。

【0043】

芳香族ビニル単量体 (d-2) は、本発明の熱可塑性ポリエステル樹脂組成物から最終的に得られる成形体の透明性を向上させる作用を有し、グラフト重合体 (C) の屈折率と熱可塑性ポリエステル樹脂 (A) の屈折率との差がなるべく小さくなるように調整するための成分である。芳香族ビニル単量体 (d-2) の具体例としては、例えばスチレン、 α -メチルスチレン、1-ビニルナフタレン、2-ビニルナフタレンなどを挙げることができるが、これらに限定されるものではない。これらは単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0044】

前記芳香族ビニル単量体 (d-2) の使用量は0～50重量%である。50重量%を超えると、相対的にブタジエンおよび／またはアクリル酸アルキルエステルの単量体 (d-1) の使用量が少なくなり、耐衝撃性の優れたゴム状重合体 (d') が得られにくくなるため好ましくない。ただし、透明性を必要としない場

合、もしくは耐衝撃強度を重要視する場合には、0～25重量%とすることが好ましく、0重量%とすることがよりも好ましい。

【0045】

これらと共重合可能なビニル単量体(d-3)は、グラフト重合体(C)と熱可塑性ポリエステル樹脂(A)との相溶性の微調整を行うための成分である。これらと共重合可能なビニル単量体(d-3)の具体例としては、例えばアクリロニトリル、メタクリロニトリルなどのシアン化ビニル単量体や、4-ヒドロキシブチルアクリレートなどを挙げることができるが、これらに限定されるものではない。これらは単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0046】

これらと共重合可能なビニル単量体(d-3)の使用量は0～20重量%であり、好ましくは0～10重量%であり、より好ましくは0重量%である。20重量%を超えると、相対的にブタジエンおよび／またはアクリル酸アルキルエステルの単量体(d-1)の使用量が少なくなり、耐衝撃性の優れたゴム状重合体(d')が得られにくくなるため好ましくない。

【0047】

多官能性単量体(d-4)は、得られるゴム状重合体(d')中に架橋構造を形成させるための成分である。前記多官能性単量体(d-4)の具体例としては、例えばジビニルベンゼン、アリルアクリレート、アリルメタクリレートなどが挙げられるが、これらに限定されるものではない。多官能性単量体(d-4)としては他に、マクロマーと呼ばれる両末端にラジカル重合可能な官能基を有する分子、例えば α , ω -ジメタクリロイロキシポリオキシエチレンなどを用いることもできる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0048】

多官能性単量体(d-4)の使用量は0～5重量%であり、好ましくは0.1～3重量%である。5重量%を超えると、相対的にブタジエンおよび／またはアクリル酸アルキルエステルの単量体(d-1)の使用量が少なくなり、耐衝撃性の優れたゴム状重合体(d')が得られにくくなるため好ましくない。

【0049】

ゴム状重合体 (d') を得る方法には特に限定がなく、ブタジエンおよび／またはアクリル酸アルキルエステルの単量体 ($d-1$)、芳香族ビニル単量体 ($d-2$)、これらと共重合可能なビニル単量体 ($d-3$) および多官能性単量体 ($d-4$) をそれぞれ所望量含有した単量体混合物 (d) に、水性媒体、重合開始剤、乳化剤などを配合し、例えば通常の乳化重合法によって重合させ、ゴムラテックス (d'') に含有させた状態で得る方法などを採用することができる。

【0050】

ゴム状重合体 (d') を得る際の、単量体混合物 (d) の添加および重合は、一段階で行っても良く、また多段階で行っても良く、特に限定はない。単量体混合物 (d) の添加は、まとめて一括で添加して良く、連続して添加しても良く、2段階以上に分けて、それらの組み合わせで添加を行っても良く、特に限定はない。

【0051】

単量体混合物 (d) は、水性媒体、開始剤、乳化剤などが予め導入された反応容器中に、ブタジエンおよび／またはアクリル酸アルキルエステルの単量体 ($d-1$)、芳香族ビニル単量体 ($d-2$)、これらと共重合可能なビニル単量体 ($d-3$) および多官能性単量体 ($d-4$) をおのおの別々に、あるいはそれらのいくつかの組み合わせで別々に導入し、反応容器中で攪拌混合して、ミセルの形で得ることもできる。この場合、反応容器内を重合開始可能な条件に移行することにより、例えば通常の乳化重合法によって単量体混合物 (d) を重合させ、ゴムラテックス (d'') に含有させた状態でゴム状重合体 (d') を得ることができる。

【0052】

かくして得られるゴム状重合体 (d') のガラス転移温度は 0°C 以下であり、好ましくは -30°C 以下である。ガラス転移温度が 0°C を超えると、最終的に得られる成形体に大きな変形速度が加えられた場合に衝撃を吸収できないために好ましくない。

【0053】

シェル層を構成する単量体混合物 (e) は、メタクリル酸アルキルエステル単量体 (e-1) 10~100重量%、アクリル酸アルキルエステル単量体 (e-2) 0~60重量%、芳香族ビニル単量体 (e-3) 0~90重量%、シアン化ビニル単量体 (e-4) 0~25重量%、およびこれらと共重合可能なビニル単量体 (e-5) 0~20重量%からなるものである。

【0054】

メタクリル酸アルキルエステル単量体 (e-1) は、グラフト重合体 (C) と熱可塑性ポリエステル樹脂 (A) との接着性を向上させ、本発明の熱可塑性ポリエステル樹脂組成物から最終的に得られる成形体の耐衝撃強度を向上させるための成分である。メタクリル酸アルキルエステル単量体 (e-1) の具体例としては、例えばメチルメタクリレート、エチルメタクリレート、ブチルメタクリレートなどの炭素数1~5のアルキル基を有するメタクリル酸アルキルエステルが挙げられるが、これらに限定されるものではない。これらは単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

【0055】

メタクリル酸アルキルエステル単量体 (e-1) の使用量は10~100重量%であり、好ましくは20~100重量%であり、より好ましくは30~100重量%である。10重量%未満では、最終的に得られる成形体の耐衝撃強度を十分に向上できないために好ましくない。さらに、メタクリル酸アルキルエステル単量体 (e-1) 中に、好ましくは60~100重量%、より好ましくは80~100重量%のメチルメタクリレートを含有することにより、最終的に得られる成形体の耐衝撃強度を飛躍的に改善することができる。

【0056】

アクリル酸アルキルエステル単量体 (e-2) は、グラフト重合体 (C) のシェル層の軟化温度を調整することにより、最終的に得られる成形体中におけるグラフト重合体 (C) の熱可塑性ポリエステル樹脂 (A) 中への良好な分散を促進し、成形体の耐衝撃強度を向上させるための成分である。アクリル酸アルキルエステル単量体 (e-2) の具体例としては、例えば、エチルアクリレート、ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレートなどの炭素数2~12のアル

キル基を有するアクリル酸アルキルエステルが挙げられるが、これらに限定されるものではない。これらは単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0057】

アクリル酸アルキルエステル単量体 (e-2) の使用量は 0~60 重量%であり、好ましくは 0~50 重量%であり、より好ましくは 0~40 重量%である。60 重量%を超えると、相対的に前記メタクリル酸アルキルエステル単量体 (e-1) の使用量が少なくなり、最終的に得られる成形体の耐衝撃強度が充分に向上されないために好ましくない。

【0058】

グラフト重合体 (C) と熱可塑性ポリエステル樹脂 (A) との接着性を十分に維持しつつ、最終的に得られる成形体中におけるグラフト重合体の熱可塑性ポリエステル樹脂 (A) 中への良好な分散を達成するために、単量体混合物 (e) に含まれるメタクリル酸アルキルエステル単量体 (e-1) とアクリル酸アルキルエステル単量体 (e-2) の合計量を 100 重量%として、(e-1) 60~100 重量%、(e-2) 0~40 重量%とすることが好ましく、(e-1) 70~100 重量%、(e-2) 0~30 重量%とすることがより好ましく、(e-1) 80~100 重量%、(e-2) 0~20 重量%とすることがさらに好ましい。

【0059】

芳香族ビニル単量体 (e-3) は、最終的に得られる成形体の透明性を向上させる作用を有し、グラフト重合体 (C) の屈折率と熱可塑性ポリエステル樹脂 (A) の屈折率との差がなるべく小さくなるように調整するための成分である。芳香族ビニル単量体 (e-3) の具体例としては、例えば芳香族ビニル単量体 (d-2) の具体例として例示された単量体などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。これらは単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0060】

芳香族ビニル単量体 (e-3) の使用量は、0~90 重量%であり、好ましく

は0～50重量%、より好ましくは0～30重量%である。90重量%を超えると、相対的に前記メタクリル酸アルキルエステル単量体(e-1)の使用量が少なくなり、最終的に得られる成形体の耐衝撃強度が十分に向上できないために好ましくない。

【0061】

シアン化ビニル単量体(e-4)は、グラフト重合体(C)と熱可塑性ポリエステル樹脂(A)との相溶性の微調整を行うための成分である。シアン化ビニル単量体(e-4)の具体例としては、例えばアクリロニトリル、メタクリロニトリルなどが挙げられるが、これらに限定されるものではない。これらは単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0062】

シアン化ビニル単量体(e-4)の使用量は0～25重量%であり、より好ましくは0重量%である。25重量%を超えると、相対的に前記メタクリル酸アルキルエステル単量体(e-1)の使用量が少なくなり、最終的に得られる成形体の耐衝撃強度が十分に向上されなくなるために好ましくない。

【0063】

これらと共重合可能なビニル単量体(e-5)は、熱可塑性ポリエステル樹脂組成物の成形時の加工性を改良するための成分である。前記ビニル単量体(e-5)の具体例としては、例えばメチルアクリレート、4-ヒドロキシブチルアクリレート、グリシジルメタクリレートなどが挙げられるが、これらに限定されるものではない。これらは単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0064】

これらと共重合可能なビニル単量体(e-5)の使用量は0～20重量%であり、好ましくは0～10重量%、より好ましくは0重量%である。20重量%を超えると、相対的に前記メタクリル酸アルキルエステルの使用量が少なくなり、最終的に得られる成形体の耐衝撃強度が十分に向上されなくなるために好ましくない。

【0065】

本発明に用いられるグラフト重合体 (C) は、前記ゴム状重合体 (d') と単量体混合物 (e) とをグラフト共重合させて得られるものである。単量体混合物 (e) はグラフト共重合の結果として重合体 (e') を与える。

【0066】

本発明に用いられるコア-シェル型グラフト重合体 (C) のコア層であるゴム状重合体 (d') およびシェル層である重合体 (e') の比率は (d') 50~95重量、(e') 50~5重量であり、好ましくは (d') 60~95重量、(e') 40~5重量である。ゴム状重合体 (d') が50重量部より少なく、重合体 (e') が50重量部より多くなると、シェルによる被覆状態が悪くなり、熱可塑性ポリエステル中でのコア-シェル型グラフト重合体 (C) の分散性不良が起こり、本発明の熱可塑性ポリエステル樹脂組成物から最終的に得られる成形体の耐衝撃強度を十分に向上させることができないため好ましくない。また、ゴム状重合体 (d') が95重量部より多く、重合体 (e') が5重量部より少なくなると、グラフト重合体 (C) と熱可塑性ポリエステル樹脂 (A) との接着性が失われて本発明の熱可塑性ポリエステル樹脂組成物から最終的に得られる成形体の耐衝撃強度が十分に向上されないために好ましくない。

【0067】

グラフト重合体 (C) を得る方法には特に限定がなく、前記のごとく調製したガラス転移温度が0℃以下のゴム状重合体 (d') を含むゴムラテックス (d") に、メタクリル酸アルキルエステル単量体 (e-1)、アクリル酸アルキルエステル単量体 (e-2)、芳香族ビニル単量体 (e-3)、シアン化ビニル単量体 (e-4) および単量体 (e-1) ~単量体 (e-4) と共重合可能なビニル単量体 (e-5) をそれぞれ所望量含有した単量体混合物 (e) を添加し、重合開始剤などを配合して通常の重合法によって重合させ、グラフト重合体ラテックスから粉末状のグラフト重合体を得る方法などを採用することができる。

【0068】

なお、前記単量体混合物 (e) の添加および重合は、1段階で行ってもよく、多段階で行ってもよく、特に限定がない。前記単量体混合物 (e) の添加は、まとめて一括で添加して良く、連続して添加しても良く、2段階以上に分けてそれ

らの組み合わせで添加を行っても良く、特に限定がない。

【0069】

このようにして得られるコアシェル型グラフト重合体ラテックス中の粒子は、通常の電解質の添加による塩析、凝析や熱風中に噴霧、乾燥させることにより、ラテックスから取り出される。また、必要に応じて、通常の方法により洗浄、脱水、乾燥などが行なわれる。

【0070】

熱可塑性ポリエステル樹脂（A）とコアシェル型グラフト重合体（C）との配合割合は幅広く採用できるが、熱可塑性ポリエステル樹脂 100 重量部に対してコアシェル型グラフト重合体（C）1～50 重量部であり、好ましくは 5～40 重量部であり、さらに好ましくは 8～30 重量部である。1 重量部未満では耐衝撃強度を向上させる効果が充分発現できず、また 50 重量部を超えると熔融粘度が高くなりすぎるため、得られる成形体は収縮したり、その光沢が失われるなど好ましくない現象が現れる。

【0071】

本発明の樹脂組成物を製造する方法としては特に限定はなく、公知の方法を採用することができる。例えば、熱可塑性ポリエステル樹脂（A）、熱可塑性ポリエステル樹脂用増粘剤（B）およびコアシェル型グラフト重合体（C）を予めヘンシェルミキサー、タンブラーなどを用いて混合した後、単軸押出機、二軸押出機、バンバリーミキサー、加熱ロールなどを用いて熔融混練することにより樹脂組成物を得る方法などを採用することができる。

【0072】

本発明の熱可塑性ポリエステル樹脂組成物には、必要に応じて展着剤、滑剤、耐衝撃改質剤、可塑剤、着色剤、および発泡剤などのほかの添加剤を単独または 2 種以上を組合せて添加してもよい。

【0073】

本発明の熱可塑性ポリエステル樹脂組成物からの成形体を得る方法は、特に限定されるものではなく、一般に用いられている成形法、例えば押出成形法、ブロー成形法、カレンダー成形法などが適用できるが、熔融加工時のより高い熔融粘

度が要求される押出成形法においても安定した加工性を発現し、かつ、表面性が良好で耐衝撃性に優れる成形品が得られる。

【0074】

【実施例】 以下、実施例および比較例に基づき、本発明を詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。「部」は、「重量部」を示す。なお、グリシジルメタクリレートはGMA、グリシジルアクリレートはGA、メチルメタクリレートはMMA、ブチルアクリレートはBA、ブチルメタクリレートはBMA、エチルアクリレートはEA、スチレンはS.T、アクリロニトリルはAN、エチレンはET、酢酸ビニルはVA、ターシャリドデシルメルカプタンはTDM、エチレンジアミン四酢酸をEDTAと略す。

【0075】

以下の実施例および比較例で用いた評価方法を、以下にまとめて示す。

(重合転化率の測定)

次式により重合転化率を算出した。

$$\text{重合転化率 (\%)} = \text{重合生成量} / \text{単量体仕込量} \times 100$$

(重量平均分子量の測定)

重量平均分子量は、ポリメチルメタクリレートを基準とするゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより求めた。

(ペレット作製条件)

140℃で5時間乾燥したポリエチレンテレフタレート（三菱化学株式会社製、NOVAPLEX GM-330、固有粘度値；0.65）100部と、重合体試料5部の混合物を、日本製鋼所株式会社製44mm二軸押出機（TEX44）を用いて、以下の条件（成形温度、スクリュウ回転数、吐出量、ダイス径）で熔融混練し、ペレットを作製した。

シリンダ温度：C1=230℃、C2=240℃、C3=240℃、C4=250℃、C5=260℃、C6=260℃、ダイス=270℃

スクリュウ回転数：100rpm

吐出量：20kg/hr

ダイス径：3mmφ

(押出成形加工性の評価)

東洋精機株式会社製 20 mm 単軸押出機に幅 50 mm × 厚さ 3 mm の平板押出用金型、冷却フォーミング用金型および引き取り機を設置して、上記ペレットを用いて以下の条件（シリンダ温度、スクリュウ回転数、吐出量）にて押出成形する際の加工性を評価した。以下に示すような基準に基づき、5 段階で評価した。

A：樹脂を引き取ることができ、均一な厚みの成形体を得られる

B：樹脂を引き取ることができ、フォーミングする際にやや成形体の厚み変動が発生する

C：樹脂を引き取ることができ、フォーミングする際に成形体の厚み変動が発生する

D：樹脂を引き取ることができるが、粘着するためにフォーミングができない

E：樹脂の垂れが著しく、引き取ることができない

(押出成形条件)

シリンダ温度：C1 = 250℃、C2 = 270℃、C3 = 270℃、ダイス = 250℃

スクリュウ回転数：50 rpm

吐出量：3 kg / hr

(成形体の表面性評価)

成形体の表面性の評価は、前記押出成形により得られる平板状の成形体表面を目視し、以下に示すような基準に基づき、4 段階で評価した。

A：成形体が収縮しておらず、光沢を有している

B：成形体がやや収縮しているが、光沢を有している

C：成形体が収縮しており、光沢がない

D：成形体が著しく収縮しており、表面がある

(アイゾット衝撃強度)

アイゾット衝撃強度は、前記押出成形により得られる平板状の成形体を用い、ASTM D-256 に準拠して測定した（試験片形状：1 / 4" ノッチ付き、測定温度：23℃、サンプル数 5 の平均値、単位：kg · cm / cm）。

【0076】

(合成例)

熱可塑性ポリエステル樹脂用増粘剤の重合体試料の合成例 1 および 2、コア-シェル型グラフト重合体試料の合成例 3 および 4 を以下に示す。

【0077】

(合成例 1)

攪拌機および冷却器付きの 8 リットル反応容器に蒸留水 200 部、ジオクチルスルホコハク酸エステルソーダ 0.5 部を入れた。次いで容器内を窒素で置換した後、攪拌しながら反応容器を 70℃ に昇温した。次いで過硫酸カリウム 0.2 部を添加し 15 分間攪拌した後、GMA 5 部、MMA 68 部、BA 17 部、および TDM 1.0 部の混合物を 4 時間にわたって連続添加した。添加終了 1 時間後に、MMA 3 部、BA 7 部を 1 時間にわたって連続添加し、添加終了後更に 1 時間攪拌し、そののち冷却して、ラテックスを得た。

【0078】

重合転化率は 99.8% であった。得られたラテックスを塩化カルシウム水溶液で塩析凝固させ、90℃ まで昇温熱処理したのちに、遠心脱水機を用いて濾過し、得られた共重合体の脱水ケーキを水洗し、平行流乾燥機により 50℃ で 15 時間乾燥させて白色粉末状の 2 段重合体試料 (1) を得た。

【0079】

(合成例 2)

攪拌機および冷却器付きの 8 リットル反応容器に蒸留水 200 部、ジオクチルスルホコハク酸エステルソーダ 0.5 部を入れた。次いで容器内を窒素で置換した後、攪拌しながら反応容器を 70℃ に昇温した。次いで過硫酸カリウム 0.2 部を添加し 15 分間攪拌した後、GMA 90 部、MMA 3 部、BA 7 部、および TDM 1.0 部の混合物を 4.5 時間にわたって連続添加し、添加終了後更に 1 時間攪拌し、そののち冷却して、ラテックスを得た。

【0080】

重合転化率は 99.4% であった。得られたラテックスを塩化カルシウム水溶液で塩析凝固させ、90℃ まで昇温熱処理したのちに、遠心脱水機を用いて濾過し、得られた共重合体の脱水ケーキを水洗し、平行流乾燥機により 50℃ で 15

時間乾燥させて白色粉末状の 1 段重合体試料 (7) を得た。

【0081】

(合成例 3)

水 200 部 (重量部、以下同様)、オレイン酸ナトリウム 1.5 部、硫酸第一鉄 ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) 0.002 部、EDTA・2Na 塩 0.005 部、ホルムアルデヒドスルフォキシル酸ナトリウム 0.2 部、リン酸三カリウム 0.2 部、ブタジエン 100 部、ジビニルベンゼン 0.5 部およびジイソプロピルベンゼンハイドロパーオキサイド 0.1 部を、攪拌機付き耐圧重合容器に仕込み、50℃で 15 時間重合させ、重合転化率 99%、平均粒子径 0.08 μm 、ガラス転移温度 -90℃のゴムラテックス (R1-1) を得た。

【0082】

次いで、前記ゴムラテックス (R1-1) 7 部 (固形分)、水 200 部、硫酸第一鉄 ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) 0.0017 部、EDTA・2Na 塩 0.004 部、ホルムアルデヒドスルフォキシル酸ナトリウム 0.17 部、リン酸三カリウム 0.17 部、ブタジエン 93 部、ジビニルベンゼン 0.45 部およびジイソプロピルベンゼンハイドロパーオキサイド 0.085 部を、攪拌機付き耐圧重合容器に仕込み、50℃で重合させ、重合開始から 6 時間、12 時間、18 時間、および 24 時間経過後に、それぞれオレイン酸ナトリウム 0.3 部を添加し、30 時間経過後、重合転化率 99%、平均粒子径 0.21 μm 、ガラス転移温度 -90℃のゴムラテックス (R1-2) を得た。

【0083】

さらに、前記ゴムラテックス (R1-2) 150 部 (固形分 50 部)、水 200 部、硫酸第一鉄 ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) 0.002 部、EDTA・2Na 塩 0.004 部、ホルムアルデヒドスルフォキシル酸ナトリウム 0.1 部を混合した後、昇温して混合物の内温を 70℃にした。そののち、MMA 45 部、ST 5 部およびクメンハイドロパーオキサイド 0.1 部の混合液を 4 時間にわたって連続添加し、1 時間の後重合を行って平均粒子径 0.23 μm のグラフト重合体ラテックス (G1-1) を得た。

【0084】

得られたグラフト重合体ラテックス (G1-1) を硫酸で凝固させ、熱処理、脱水処理および乾燥処理に供し、粉末状のグラフト重合体 (I) を得た。

【0085】

(合成例 4)

水 200 部、オレイン酸ナトリウム 0.5 部、硫酸第一鉄 ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) 0.002 部、EDTA・2Na 塩 0.005 部、ホルムアルデヒドスルフォキシル酸ナトリウム 0.2 部、リン酸三カリウム 0.2 部を、攪拌機付き重合容器に仕込み、BA99 部、ジビニルベンゼン 1 部およびジイソプロピルベンゼンハイドロパーオキサイド 0.1 部の混合液を 50℃で 10 時間かけて連続添加し、重合開始から 2.5 時間、5 時間、7.5 時間経過後に、それぞれオレイン酸ナトリウム 0.5 部を添加し、後重合 1 時間の後、重合転化率 99%、平均粒子径 0.08 μm 、ガラス転移温度 -43℃のゴム状重合体を含むゴムラテックス (R7-1) を得た。

【0086】

次いで、前記ゴムラテックス (R7-1) 5 部 (固形分)、水 190 部、硫酸第一鉄 ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) 0.0019 部、EDTA・2Na 塩 0.0048 部、ホルムアルデヒドスルフォキシル酸ナトリウム 0.19 部、リン酸三カリウム 0.19 部を、攪拌機付き重合容器に仕込み、BA94.05 部、ジビニルベンゼン 0.95 部およびジイソプロピルベンゼンハイドロパーオキサイド 0.095 部の混合液を 50℃で 9.5 時間かけて連続添加し、重合開始から 2.5 時間、5 時間、7.5 時間経過後に、それぞれオレイン酸ナトリウム 0.2 部を添加し、後重合 1 時間の後、重合転化率 99%、平均粒子径 0.22 μm 、ガラス転移温度 -43℃のゴムラテックス (R7-2) を得た。

【0087】

前記ゴムラテックス (R7-2) 180 部 (固形分 60 部)、水 200 部、硫酸第一鉄 ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) 0.002 部、EDTA・2Na 塩 0.004 部、ホルムアルデヒドスルフォキシル酸ナトリウム 0.1 部を、攪拌機付き重合容器に仕込み、混合したのち、昇温して混合物の内温を 70℃にした。その後、MMA 36 部、EA 4 部およびクメンハイドロパーオキサイド 0.1 部の混合液

を 2 時間 3 0 分にわたって連続添加し、1 時間の後重合を行って平均粒子径 0.24 μm のグラフト重合体ラテックス (G7-1) を得た。

【0088】

得られたグラフト重合体ラテックス (G7-1) を硫酸で凝固させ、熱処理、脱水処理および乾燥処理に供し、粉末状のグラフト重合体 (VII) を得た。

【0089】

(実施例 1～7 および比較例 1～2)

熱可塑性ポリエステル樹脂用増粘剤として、連鎖移動剤である TDM の添加量を 1.0 部として得られる重量平均分子量を 50000 程度に調整し、表 1 に示したように GMA の組成比を変更した以外は、合成例 1 と同様の方法により 2 段重合体である試料 (2)～(6) および (8) を得、合成例 2 と同様の方法により 1 段重合体である試料 (9) を得た。また、コア-シェル型グラフト重合体として、コア層/シェル層比率を 80/20 に変更した以外は、合成例 4 と同様の方法により試料 (IX) を得た。得られた熱可塑性ポリエステル樹脂用増粘剤試料 3 部およびコア-シェル型グラフト重合体試料 (IX) 10 部を用いて、前記押出成形加工性、成形体の表面性およびアイゾット衝撃強度の評価を行った。結果を表 1 に示す。

【0090】

【表 1】

実施例番号		実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	比較例 1	比較例 2
ポリエステル用増粘剤	重合体試料番号	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)
	重合組成(部)	5	15	20	40	65	90	90	1.5	100
		68	60	56	40	20	—	3	70.8	—
		17	15	14	10	5	—	7	17.7	—
	1段目単量体混合物									
	2段目単量体混合物	3	3	3	3	3	3	—	3	—
	連鎖移動剤	7	7	7	7	7	7	—	7	—
評価結果	重合転化率(%)	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
	重量平均分子量	99.8	99.8	99.2	99.4	99.3	99.3	99.4	99.3	99.1
	押出成形加工性	50000	50000	51000	52000	49000	51000	51000	53000	50000
	成形体の表面性	B	B	B	A	A	B	B	E	C
	成形体の表面性	A	A	A	A	A	A	A	—	D
評価結果	アイソット衝撃強度(kg・cm/cm)	70	75	80	120	125	100	95	—	—

【0091】

表1の結果より、試料(1)～(7)のように単量体混合物におけるGMA組成比が本発明の範囲内である実施例1～7では、良好な押出成形加工性、成形体の表面性、および耐衝撃強度を有する組成物が得られることがわかる。一方、GMA組成比が本発明の範囲より少ない試料(8)を用いた比較例1では、押出成形加工性が低下することがわかる。また、GMA組成比が本発明の範囲を超えて多い試料(9)を用いた比較例2では、成形体の表面性が悪化することがわかる。試料(8)および(9)を用いた比較例1および2では、アイゾット衝撃強度を測定するためのサンプルを作製することができなかった。

【0092】

(実施例8～13および比較例3～4)

熱可塑性ポリエステル樹脂用増粘剤として、連鎖移動剤であるTDMの添加量を0.5部とし、得られる重量平均分子量を150000程度に調整し、表2に示したようにGMA組成比を変更した以外は、合成例1と同様の方法により2段重合体である試料(10)～(16)を得、合成例2と同様の方法により1段重合体である試料(17)を得た。得られた熱可塑性ポリエステル樹脂用増粘剤試料3部およびコアシェル型グラフト重合体試料(IX)10部を用いて、前記押出成形加工性、成形体の表面性およびアイゾット衝撃強度の評価を行った。結果を表2に示す。

【0093】

【表 2】

実施例番号	実施例	9	10	11	12	13	14	15	16	17
ポリエステル用増粘剤	重合体試料番号	(10)	(11)	(12)	(13)	(14)	(15)	(16)	(17)	
	1 段目単量体混合物	5 GMA 68 MMA 17 BA	15	20	40	65	90	1.5	100	
	2 段目単量体混合物	3 MMA 7 BA	3 7	3 7	3 7	3 7	3 7	3 7	—	
	連鎖移動剤	0.5 TDM	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	
	重合転化率 (%)	99.6	99.7	99.8	99.7	99.6	99.7	99.7	99.7	
評価結果	重量平均分子量	149000	149000	150000	151000	151000	150000	150000	150000	
	押出成形加工性	B	B	B	B	B	B	B	B	
	成形体の表面性	A	A	A	A	A	A	—	D	
	アイソット衝撃強度 (kg・cm/cm)	65	70	75	110	115	90	—	25	

【0094】

表2の結果より、試料(10)～(15)のように単量体混合物におけるGM

A組成比が本発明の範囲内である実施例 8～13 では、良好な押出成形加工性、成形体の表面性、および耐衝撃強度を有する組成物が得られることがわかる。一方、GMA 組成比が本発明の範囲より少ない試料 (16) を用いた比較例 3 では、押出成形加工性が低下することがわかる。また、GMA 組成比が本発明の範囲を超えて多い試料 (17) を用いた比較例 4 では、成形体の表面性が悪化することがわかる。

【0095】

(実施例 14～19 および比較例 5～6)

熱可塑性ポリエステル樹脂用増粘剤として、連鎖移動剤である TDM の添加量を 20 部として得られる重量平均分子量を 5000～6000 程度に調整し、表 3 に示したように GMA 組成比を変更した以外は、合成例 1 と同様の方法により 2 段重合体である試料 (18)～(24) を得、合成例 2 と同様の方法により 1 段重合体である試料 (25) を得た。得られた熱可塑性ポリエステル樹脂用増粘剤試料 3 部、およびコア-シェル型グラフト重合体試料 (IX) 10 部を用いて、前記押出成形加工性、成形体の表面性およびアイゾット衝撃強度の評価を行った。結果を表 3 に示す。

【0096】

【表 3】

実施例番号		実施例 1 4	実施例 1 5	実施例 1 6	実施例 1 7	実施例 1 8	実施例 1 9	比較例 5	比較例 6
ポリエステル用増粘剤	重合体試料番号	(18)	(19)	(20)	(21)	(22)	(23)	(24)	(25)
	1 段目単量体 混合物	5	15	20	40	65	90	1.5	100
		68	60	56	40	20	—	70.8	—
	2 段目単量体 混合物	17	15	14	10	5	—	17.7	—
		3	3	3	3	3	3	3	—
	連鎖移動剤	7	7	7	7	7	7	7	—
重合転化率 (%)		20	20	20	20	20	20	20	20
重量平均分子量		99.3	99.1	99.2	99.3	99.4	99.3	99.4	99.6
押出成形加工性		5000	5000	5000	6000	5000	5000	6000	5000
成形体の表面性		B	B	B	A	A	A	E	B
7 イソット衝撃強度 (kg・cm/cm)		A	A	A	B	B	B	—	D
評価結果		75	85	90	115	120	90	—	25

【0097】

表 3 の結果より、試料 (18) ~ (23) のように単量体混合物における GM

A組成比が本発明の範囲内である実施例14～19では、良好な押出成形加工性、成形体の表面性、および耐衝撃強度を有する組成物が得られることがわかる。一方、GMA組成比が本発明の範囲より少ない試料(24)を用いた比較例5では、押出成形加工性が低下することがわかる。また、GMA組成比が本発明の範囲を超えて多い試料(25)を用いた比較例6では、成形体の表面性が悪化することがわかる。

【0098】

(実施例20～23および比較例7～9)

熱可塑性ポリエステル樹脂用増粘剤として、GMA量を20部、および90部に固定し、表4に示すように連鎖移動剤TDMの添加量を変更した以外は、合成例1と同様の方法により重量平均分子量を変更した試料(26)～(32)を得た。得られた熱可塑性ポリエステル樹脂用増粘剤試料3部およびコア-シェル型グラフト重合体試料(IX)10部を用いて、前記押出成形加工性、成形体の表面性およびアイゾット衝撃強度の評価を行った。結果を表4に示す。

【0099】

【表 4】

実施例番号	実施例 20	実施例 21	実施例 22	実施例 23	比較例 7	比較例 8	比較例 9
ポリエステル用増粘剤	重合体試料番号	(26)	(27)	(28)	(29)	(30)	(31)
	1 段目単量体 混合物	GMA 20 MMA 56 BA 14	20 56 14	90 — —	90 — —	20 56 14	20 56 14
	2 段目単量体 混合物	MMA 3 BA 7	3 7	3 7	3 7	3 7	3 7
	連鎖移動剤	TDM 10	0.05	20	0.05	30	0
	重合転化率 (%)	99.4	99.7	99.6	99.7	99.3	99.6
評価結果	重量平均分子量	23000	380000	22000	380000	900	2130000
	押出成形加工性	B	B	A	B	—	D
	成形体の表面性	A	A	A	A	—	—
	アイソット衝撃強度 (kg・cm/cm)	75	70	95	75	—	—

【0100】

表4の結果より、表4の結果より、試料(26)～(29)のように単量体混合物の重量平均分子量が本発明の範囲内である実施例20～23では、良好な押出成形加工性および成形体の表面性を有する組成物が得られることがわかる。一

方、重量平均分子量が本発明の範囲を超えて高い試料（31）、（32）を用いた比較例8～9では、押出成形加工性が低下することがわかる。また、重量平均分子量が本発明の範囲よりも低い試料（30）を用いた比較例7では、重合後のラテックスを塩析凝固する際に、重合媒体である水と分離することができなかったため、評価することができなかった。

【0101】

（実施例24～29）

熱可塑性ポリエステル樹脂用増粘剤として、エポキシ基含有アルキル（メタ）アクリレート40部を固定し、表5に示すように単量体の種類および量に置き換えた以外は、合成例1と同様の方法により試料（33）～（38）を得た。得られた熱可塑性ポリエステル樹脂用増粘剤試料3部およびコアシェル型グラフト重合体試料（IX）10部を用いて、前記押出成形加工性、成形体の表面性およびアイゾット衝撃強度の評価を行った。結果を表5に示す。

【0102】

【表 5】

実施例番号	実施例 24	実施例 25	実施例 26	実施例 27	実施例 28	実施例 29
重合体試料番号	(33)	(34)	(35)	(36)	(37)	(38)
重合組成(部)						
1 段目単量体 混合物	GMA GA MMA BA BMA ST AN	40 — 40 — 10 — —	40 — 45 5 — — —	40 — 40 — 10 —	40 — — — 25 25	40 — — — — —
2 段目単量体 混合物	MMA BA	3 7	3 7	3 7	3 7	3 7
連鎖移動剤	TDM	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
重合転化率 (%)	99.8	99.7	99.7	99.8	99.4	99.7
重量平均分子量	53000	55000	52000	50000	50000	49000
押出成形加工性	B	B	B	B	B	B
成形体の表面性	A	A	A	A	A	A
アイソット衝撃強度 (kg・cm/cm)	120	100	120	120	120	120
評価結果						

【0103】

表5の結果より、試料(39)～(44)のように単量体の種類および量が本発明の範囲内である実施例24～29では、良好な押出成形加工性および成形体の表面性を有する組成物が得られることがわかる。

【0104】

(実施例30～33および比較例10～14)

熱可塑性ポリエステル樹脂用増粘剤として、連鎖移動剤である TDM の添加量を 1.0 部として得られる重量平均分子量を 5 0 0 0 0 程度に調整し、表 6 に示したように単量体の種類および量を置き換えた以外は、合成例 2 と同様の方法により 1 段重合体試料 (3 9) ~ (4 7) を得た。得られた熱可塑性ポリエステル樹脂用増粘剤試料 3 部、およびコア-シェル型グラフト重合体試料 (I X) 1 0 部を用いて、前記押出成形加工性、成形体の表面性およびアイゾット衝撃強度の評価を行った。結果を表 6 に示す。

【0 1 0 5】

【表 6】

実施例番号	実施例 30	実施例 31	実施例 32	実施例 33	比較例 10	比較例 11	比較例 12	比較例 13	比較例 14
重合体試料番号	(39)	(40)	(41)	(42)	(43)	(44)	(45)	(46)	(47)
重合組成(部)	GMA	18	18	18	18	18	18	40	90
	MMA	3	45	75	—	—	—	—	—
	BA	7	7	7	—	—	—	—	—
	ST	—	30	—	—	—	41	50	10
	AN	72	—	—	—	—	41	—	—
1 段目単量体 混合物	ET	—	—	—	82	72	—	—	—
	VA	—	—	—	—	10	—	—	—
	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2 段目単量体 混合物	MMA	3	3	3	3	3	—	3	—
	BA	7	7	7	7	7	—	7	—
連鎖移動剤	TDM	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
重合転化率 (%)	99.2	99.4	99.7	99.7	99.3	99.2	99.6	99.2	99.1
重量平均分子量	52000	53000	53000	51000	49000	49000	49000	49000	48000
押出成形加工性	B	B	B	B	D	D	D	D	D
成形体の表面性	A	A	A	A	—	—	—	—	—
アイソット衝撃強度(kg・cm/cm)	75	75	80	75	—	—	—	—	—
評価結果									

【0106】

表6の結果より、エポキシ基含有アルキル（メタ）アクリレート以外のアルキル（メタ）アクリレートの種類およびその量が本発明の範囲内である試料（39）～（42）を用いた実施例30～33では、良好な押出成形加工性および成形体の表面性を有する組成物が得られることがわかる。一方、エポキシ基含有アルキル（メタ）アクリレート以外のアルキル（メタ）アクリレートの種類およびその量が本発明のよりも少ない試料（43）～（47）を用いた比較例10～14では、押出成形加工性が低下することがわかる。

【0107】

（実施例34～37および比較例15～16）

コア-シェル型グラフト重合体として、表7に示したようにコア層/シェル層比率を変更した以外は、合成例3と同様の方法により試料（I）～（VI）を得た。得られたコア-シェル型グラフト重合体試料10部および熱可塑性ポリエステル樹脂用増粘剤試料（4）3部を用いて、前記押出成形加工性、成形体の表面性およびアイゾット衝撃強度の評価を行った。結果を表7に示す。

【0108】

【表 7】

実施例		実施例 34	実施例 35	実施例 36	実施例 37	比較例 15	比較例 16
コア-シェル型 グラフト重合体	重合体試料番号	I	II	III	IV	V	VI
	コア層の含有量 (部)	50	60	70	80	30	97
	シェル層の含有量 (部)	50	40	30	20	70	3
評価結果	押出成形加工性	A	A	A	A	B	B
	成形体の表面性	A	A	A	A	B	B
	アイソット衝撃強度 (kg・cm/cm)	105	125	120	115	10	15

【0109】

表7の結果より、試料 (I) ~ (IV) のように、コア-シェル型グラフト重合体のコア層/シェル層比率が本発明の範囲内である実施例 34 ~ 37 では、良好な押出成形加工性、成形体の表面性、および耐衝撃強度を有する組成物が得ら

れることがわかる。一方、試料 (I) ~ (VI) のように、コア層比率が本発明の範囲よりも少ない比較例 15 および本発明の範囲を超えて多い比較例 16 では、耐衝撃強度が低下することがわかる。

【0110】

(実施例 38 ~ 41 および比較例 17 ~ 18)

コア-シェル型グラフト重合体として、表 8 に示したようにコア層/シェル層比率を変更した以外は、合成例 4 と同様の方法により試料 (VII) ~ (XII) を得た。得られたコア-シェル型グラフト重合体試料 10 部および熱可塑性ポリエステル樹脂用増粘剤試料 (4) 3 部を用いて、前記押出成形加工性、成形体の表面性およびアイゾット衝撃強度の評価を行った。結果を表 8 に示す。

【0111】

【表 8】

実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	比較例	比較例
	38	39	40	41	17	18
コア-シェル型 グラフト重合体	VII	VIII	IX	X	XI	XII
	重合体試料番号					
	コア層の含有量 (部)	70	80	90	30	97
評価結果	シェル層の含有量 (部)	30	20	10	70	3
	押出成形加工性	A	A	A	B	B
	成形体の表面性	A	A	A	B	B
	アイソット衝撃強度 (kg・cm/cm)	120	135	130	15	25

【0112】

表8の結果により、試料 (VII) ~ (X) のように、コア-シェル型グラフト重合体のコア層/シェル層比率が本発明の範囲内である実施例38~41では、良好な押出成形加工性、成形体の表面性、および耐衝撃強度を有する組成物が

得られることがわかる。一方、試料 (X I) ~ (X I I) のように、コア層比率が本発明の範囲よりも少ない比較例 17 および本発明の範囲を超えて多い比較例 18 では、耐衝撃強度が低下することがわかる。

【0113】

(実施例 42 ~ 46 および比較例 19 ~ 20)

コア-シェル型グラフト重合体試料 (I X) 10 部および熱可塑性ポリエステル樹脂用増粘剤として表 9 に示した量の試料 (4) を用いて、前記押出成形加工性、成形体の表面性およびアイゾット衝撃強度の評価を行った。結果を表 9 に示す。

【0114】

【表 9】

実施例		実施例 4 2	実施例 4 3	実施例 4 4	実施例 4 5	実施例 4 6	比較例 1 9	比較例 2 0
ポリエステル用 増粘剤	重合体試料番号	(4)	(4)	(4)	(4)	(4)	(4)	(4)
	配合量 (部)	0.3	8	15	20	45	0.05	60
評価結果	押出成形加工性	A	A	A	A	B	E	A
	成形体の表面性	A	A	A	A	B	—	D
	アイソット衝撃強度 (kg・cm/cm)	120	135	130	130	15	—	10

【0115】

表 9 の結果より、熱可塑性ポリエステル樹脂用増粘剤の配合量が本発明の範囲

内である実施例 42～46 では、良好な押出成形加工性および成形体を有する組成物が得られることがわかる。一方、熱可塑性ポリエステル樹脂用増粘剤の配合量が本発明の範囲よりも少ない比較例 19 では、十分な押出成形加工性が得られないことがわかる。また、熱可塑性ポリエステル樹脂用増粘剤の配合量が本発明の範囲よりも多い比較例 20 では、成形体の表面性、耐衝撃強度が悪化することがわかる。

【0116】

(実施例 47～52 および比較例 21～22)

熱可塑性ポリエステル樹脂用増粘剤試料 (4) 3 部およびコアーシェル型グラフト重合体として表 10 に示した量の試料 (III) を用いて、前記押出成形加工性、成形体の表面性およびアイゾット衝撃強度の評価を行った。結果を表 10 に示す。

【0117】

【表10】

実施例		実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	比較例	比較例
		47	48	49	50	51	52	21	22
コア-シェル型 グラフト重合体	重合体試料番号	Ⅲ	Ⅲ	Ⅲ	Ⅲ	Ⅲ	Ⅲ	Ⅲ	Ⅲ
	配合量 (部)	3	8	13	20	35	45	0.5	60
評価結果	押出成形加工性	B	A	A	A	A	A	B	A
	成形体の表面性	A	A	A	A	B	B	A	D
	アイソット衝撃強度 (kg・cm/cm)	55	80	115	125	145	135	5	10

【0118】

表10の結果より、コア-シェル型グラフト重合体の配合量が本発明の範囲内

である実施例 47～52 では、良好な押出成形加工性および成形体を有する組成物が得られることがわかる。一方、コア-シェル型グラフト重合体の配合量が本発明の範囲よりも少ない比較例 21 では、十分な押出成形加工性が得られないことがわかる。また、コア-シェル型グラフト重合体の配合量が本発明の範囲よりも多い比較例 22 では、成形体の表面性、耐衝撃強度が悪化することがわかる。

【0119】

(実施例 53～58 及び比較例 23～24)

熱可塑性ポリエステル樹脂用増粘剤試料 (4) 3 部およびコア-シェル型グラフト重合体として表 11 に示した量の試料 (IX) を用いて、前記押出成形加工性、成形体の表面性、およびアイゾット衝撃強度の評価を行った。結果を表 11 に示す。

【0120】

【表 11】

実施例		実施例	5 3	5 4	5 5	5 6	5 7	5 8	比較例	比較例
コア-シェル型 グラフト重合体	重合体試料番号	IX		IX	IX	IX	IX	IX	IX	IX
	配合量 (部)	3	8	13	20	35	45		0.5	60
	評価結果	押出成形加工性	B	A	A	A	A	A	A	B
成形体の表面性		A	A	A	A	A	B	B	A	D
アイソット衝撃強度 (kg・cm/cm)		60	90	110	130	160	145		10	20

【0121】

表 11 の結果より、コア-シェル型グラフト重合体の配合量が本発明の範囲内

である実施例 53～58では、良好な押出成形加工性および成形体を有する組成物が得られることがわかる。一方、コア-シェル型グラフト重合体の配合量が本発明の範囲よりも少ない比較例 23では、十分な押出成形加工性が得られないことがわかる。また、コア-シェル型グラフト重合体の配合量が本発明の範囲よりも多い比較例 24では、成形体の表面性、耐衝撃強度が悪化することがわかる。

【0122】

【発明の効果】

本発明の熱可塑性ポリエステル樹脂組成物は、飛躍的に向上した熔融粘度を有するため、押出成形、ブロー成形、カレンダー成形、とくに難度の高い異型やボード、パイプなどの押出成形において安定した加工を可能とし、得られる成形品の表面性は改善され、さらに耐衝撃性も改善される。

【書類名】 要約書

【課題】 熱可塑性ポリエステル樹脂の溶融粘度を効率的に向上させることにより、押出成形、ブロー成形、カレンダー成形、特に異型やボード、パイプなどの押出成形において安定した加工性を発現し、かつ、表面性が良好で耐衝撃性に優れた成形体を得るための熱可塑性ポリエステル樹脂組成物を提供する。

【解決手段】 熱可塑性ポリエステル樹脂 (A) 100重量部に対して、エポキシ基含有 (メタ) アクリル酸アルキルエステル (a) 3～95重量部と、他の (メタ) アクリル酸アルキルエステル (b) 5～97重量部、およびこれらと共重合可能な他のビニル単量体 (c) 0～92重量部を重合することにより得られる重量平均分子量1000～40万の熱可塑性ポリエステル樹脂用増粘剤 (B) 0.1～50重量部、およびコア-シェル型のグラフト重合体 (C) 1～50重量部を配合する。

【選択図】 なし

特願2002-323967

出願人履歴情報

識別番号

[000000941]

1. 変成年月日

1990年 8月27日

[変更理由]

新規登録

住 所

大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号

氏 名

鐘淵化学工業株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS.
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.